

## 大気・表層海洋における温室効果気体の挙動に関する研究

著者	橋田 元
号	37
学位授与番号	1358
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38211">http://hdl.handle.net/10097/38211</a>

氏名・(本籍)	はし 橋	だ 田	げん 元
学位の種類	博	士(理	学)
学位記番号	理博第	1358	号
学位授与年月日	平成6年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)地球物理学専攻		
学位論文題目	大気・表層海洋における温室効果気体の挙動に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 田中正之	教授 近藤純正 教授 鳥羽良明 助教授 中澤高清 助教授 川村宏	

## 論文目次

### 第1章 序論

### 第2章 観測手法

#### 2. 1 大気中の CO<sub>2</sub>濃度の測定法

##### 2. 1. 1 非分散型赤外分析計

##### 2. 1. 2 標準ガス

##### 2. 1. 3 「しらせ」に於ける連続観測システム

##### 2. 1. 4 フラスコサンプリング法と濃度分析

#### 2. 2 表層海洋中の CO<sub>2</sub>分圧 pCO<sub>2</sub>の測定法

##### 2. 2. 1 気液平衡器

##### 2. 2. 2 「日豪丸」及び「しらせ」に於ける連続観測システム

#### 2. 3 平衡空気の採集法とその処理

##### 2. 3. 1 平衡空気の採集法

- 2. 3. 2 平衡空気試料の分割と濃度分析の前処理
- 2. 3. 3 平衡空気試料の転送
- 2. 3. 4 平衡空気試料中の CO<sub>2</sub>の精製法
- 2. 4 ガスクロマトグラフ法による温室効果気体濃度の測定法
  - 2. 4. 1 ガスクロマトグラフィー
  - 2. 4. 2 CO<sub>2</sub>濃度の測定法
  - 2. 4. 3 CH<sub>4</sub>, CO 濃度の測定法
  - 2. 4. 4 N<sub>2</sub>O 濃度の測定法
- 2. 5 表層海洋中の全溶存無機炭素濃度 ΣCO<sub>2</sub>の測定法
  - 2. 5. 1 「日豪丸」に於ける試料海水の採集
  - 2. 5. 2 全溶存無機炭素の抽出
  - 2. 5. 3 ΣCO<sub>2</sub>の算出
  - 2. 5. 4 炭素同位体比測定用サンプルの封入
- 2. 6 炭素同位体比 δ<sup>13</sup>C の測定法
  - 2. 6. 1 質量分析計と分析方法
  - 2. 6. 2 標準試料
  - 2. 6. 3 δ<sup>13</sup>C の算出と諸誤差
- 2. 7 XBT による海水温の鉛直分布の測定法
  - 2. 7. 1 XBT
  - 2. 7. 2 「日豪丸」に於ける XBT 観測法
- 2. 8 SST の測定法
  - 2. 8. 1 「日豪丸」に於ける SST の測定法
  - 2. 8. 2 「しらせ」に於ける SST の測定法
- 2. 9 塩分の測定法
  - 2. 9. 1 実用塩分と標準海水
  - 2. 9. 2 電極型電導度計
  - 2. 9. 3 船用循環水温塩分計
  - 2. 9. 4 メモリバック式水温塩分計

## 第2章の図表

## 第3章 データ解析及びデータセット

- 3. 1 連続観測システムから得られたデータの解析法
  - 3. 1. 1 試料空気中の CO<sub>2</sub>濃度の算出
  - 3. 1. 2 海水温上昇に対する補正
  - 3. 1. 3 水蒸気圧に対する補正
  - 3. 1. 4 データセレクション

- 3. 2 「日豪丸」の観測領域と観測期間
- 3. 3 「日豪丸」気象観測データと連続観測データ
- 3. 4 「日豪丸」定点観測データ
  - 3. 4. 1  $\Delta p\text{CO}_2$ の算出
  - 3. 4. 2 風速と  $\text{CO}_2$ フラックス
  - 3. 4. 3 海水温の鉛直分布と表層混合層の厚さ
  - 3. 4. 4  $\Sigma\text{CO}_2$ と  $\delta^{13}\text{C}$
- 3. 5 「日豪丸」平衡空気データ
- 3. 6 「しらせ」の観測海域と観測期間
- 3. 7 「しらせ」気象観測データと連続観測データ
- 3. 8 「しらせ」海上保安庁データ

#### 第3章の図表

#### 第4章 表層海洋中の溶存無機炭酸物質

- 4. 1 溶存無機炭酸物質の解離平衡
- 4. 2 緩衝作用
- 4. 3  $p\text{CO}_2$ の温度依存性
- 4. 4 生物活動と溶存無機炭酸物質

#### 第4章の図表

#### 第5章 「日豪丸」に於ける観測の結果と考察

- 5. 1 観測海域に於ける  $p\text{CO}_2$ , SST, SSS の分布と変動
  - 5. 1. 1 緯度分布の特徴的变化
  - 5. 1. 2 緯度分布の特徴的变化と観測海域の海況
  - 5. 1. 3 赤道域
  - 5. 1. 4 亜熱帯循環域
- 5. 2  $p\text{CO}_2$ の季節変化
  - 5. 2. 1  $p\text{CO}_2$ と SST の季節変化
  - 5. 2. 2 SSS と  $\Sigma\text{CO}_2$ の時間的变化
  - 5. 2. 3  $p\text{CO}_2$ の季節変化に於ける SSS と  $n\Sigma\text{CO}_2$ の変化の影響
  - 5. 2. 4  $n\Sigma\text{CO}_2$ と  $\delta^{13}\text{C}$  の時間的变化
  - 5. 2. 5 大気・表層海洋間の  $\text{CO}_2$ フラックス
  - 5. 2. 6  $p\text{CO}_2$ ,  $n\Sigma\text{CO}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}_o$ の年平均緯度分布
- 5. 3 表層海洋中に於ける  $\text{CO}_2$ 以外の温室効果気体の分布と変動
  - 5. 3. 1 表層海洋中の  $\text{CH}_4$ の分布と変動
  - 5. 3. 2 表層海洋中の  $\text{CO}$ の分布と変動
  - 5. 3. 3 表層海洋中の  $\text{N}_2\text{O}$ の分布と変動

5. 3. 4 平衡空気中の  $\delta^{13}\text{C}$

第5章の図表

第6章 「しらせ」に於ける観測の結果と考察

6. 1 大気中の  $\text{CO}_2$ 濃度の分布と変動

6. 1. 1 空間的分布

6. 1. 2 時間的变化

6. 2 西部北太平洋と東部インド洋に於ける  $\text{pCO}_2$ の分布と変動

6. 2. 1 緯度分布の全般的特徴

6. 2. 2 西部北太平洋

6. 2. 3 セレベス海及びマカッサル海峡

6. 2. 4 東部インド洋

6. 3 南大洋に於ける  $\text{pCO}_2$ の分布と変動

6. 3. 1 緯度分布の全般的特徴と前線構造

6. 3. 2 亜熱帯収束帯

6. 3. 3 亜南極前線

6. 3. 4 極前線

6. 3. 5  $150^\circ\text{E}$  線

6. 3. 6 昭和基地・ケープタウン間

6. 3. 7 南極大陸周辺海域

6. 4 大気・表層海洋間の  $\text{CO}_2$ フラックス

第6章の図表

謝辞

参考文献

参考論文 The concentration of atmospheric carbon dioxide at the Japanese Antarctic Station, Syowa.

## 論文内容要旨

高精度の  $\text{CO}_2$  濃度自動連続観測システムを開発し、日本・オーストラリア間に定期就航しているコンテナ船「日豪丸」及び日本・昭和基地の間を往復している南極観測船「しらせ」に搭載して観測を実施した。「日豪丸」の観測は1991年8月から1992年11月の期間の全ての季節を含む5航海で行い、表層海洋中の  $\text{CO}_2$  分圧 ( $\text{pCO}_2$ )、海水温 (SST)、塩分 (SSS) の連続観測に加え、緯度  $2^\circ$  毎にフラスコサンプリング法による大気中の温室効果気体の濃度、表層海水中的全溶存無機炭素濃度 ( $\Sigma\text{CO}_2$ )、全溶存無機炭素中の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_o$ ) 及び XBT による海水温の鉛直分布を測定した。さらに、表層海水中に溶存する気体と溶解度平衡に達した空気を採集して  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  の分圧も測定した。また、「しらせ」の観測は同船の航路沿いに1987年の第29次南極観測隊から1992年の第33次南極観測隊の5回の航海で行った。各種測定の原理、方法、誤差に関しては第2章で、データの解析方法と考察に用いたデータセットに関しては第3章で詳述し、また、第4章では表層海洋中の溶存無機炭酸物質の挙動に関する理論的背景を簡潔に整理した。

第5章では「日豪丸」の観測結果に基づく定量的解析から、 $\text{pCO}_2$  の季節変化のメカニズムを明らかにした。それに先立ち、 $\text{pCO}_2$ 、SST、SSS の緯度分布と三者相互の関係を詳細に検討し、各々の緯度分布に現れる不連続な変化が観測海域の主要な海流若しくは水塊の境界で生じていることを確認した。先ず、赤道反流と北赤道海流の境界 ( $10^\circ\text{N}$  付近) とソロモン海の南端 ( $10^\circ\text{S}$  付近) の間の赤道域では、空間的分布及び時間的変化の双方に於いて  $\text{pCO}_2$  と SSS の正の相関が見出され、エルニーニョ現象に伴う海況変動と対比させながら考察した。一方、亜熱帯反流、北赤道海流、南赤道海流、東オーストラリア海流を含む亜熱帯循環域の  $\text{pCO}_2$  は以下のような顕著な季節変化を示す。

(1) 振幅は、北半球では高緯度に向って急増して  $24^\circ\text{N}$  付近では  $30\ \mu\text{atm}$  に及び、南半球でも高緯度に向って増加し  $24^\circ\text{S}$  で  $20\ \mu\text{atm}$  の最大値を示した後に減少し、 $36^\circ\text{S}$  以南では再び僅かに増加する。(2) 位相は、北半球と南半球との間に半年の差があり、SST の位相とよく一致している。そして、SST との季節変化に於ける相関は極めて強く、 $\text{pCO}_2$  の温度変化率は北半球で  $2.0\sim 4.0\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 、南半球では  $2.0\sim 3.0\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  である。(3)  $34\sim 38^\circ\text{S}$  では、位相は SST とは逆で、弱いながらも SST との間に負の相関が見られた。

アルカリ度と pH が一定と仮定した場合、観測された  $\text{pCO}_2$  の温度変化率から SSS と  $\Sigma\text{CO}_2$  (SSS を 35‰ に規格化した  $\Sigma\text{CO}_2$ ) の影響を取り除いたものは理論的な  $\text{pCO}_2$  の温度変化率  $4.2\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  に等しくなる。そこで、SSS と  $\Sigma\text{CO}_2$  の影響を  $\text{pCO}_2$  の温度変化率に換算し、 $\text{pCO}_2$  の季節変化に於ける SST、SSS、 $\Sigma\text{CO}_2$  の影響を評価した。(1) 亜熱帯循環域では SSS と  $\Sigma\text{CO}_2$  の影響を考慮すると理論的な温度変化率と一致した。(2) 赤道域では SSS の影響を考慮すると理論的な温度変化率と一致するが、 $\Sigma\text{CO}_2$  の影響は誤差が大きく観測された温度変化率や SSS の影響と比較することは困難であった。(3)  $34\sim 38^\circ\text{S}$  の  $\Sigma\text{CO}_2$  の影響は約  $-4\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  相当し、SST

を凌駕する $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の変化により $\text{pCO}_2$ の季節変化が生じている。 $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ との変化要因を探るために $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_o$ の関係を解析したところ、緯度によっては $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ と $\delta^{13}\text{C}_o$ との間に有意な負の相関が見られた。特に $34\sim 38^\circ\text{S}$ では、暖候期には光合成による $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の減少と $\delta^{13}\text{C}_o$ の増加が、寒候期には有機物の分解による $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の増加と $\delta^{13}\text{C}_o$ の減少という生物活動を介した変化と整合的な結果が得られた。さらに、 $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ に表層混合層の厚さを乗じて得られる鉛直積算全炭素量( $\text{C}_\Sigma\text{CO}_2$ )の時間的変化を算出したところ、 $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の季節変化では生物活動に加え表層混合層の厚さの影響も極めて強いことが分かった。

大気・表層海洋間の $\text{CO}_2$ 分圧差( $\Delta\text{pCO}_2$ )及び $\Delta\text{pCO}_2$ と交換係数との積で表される $\text{CO}_2$ フラックスの分布と変動を以下に整理した。(1)北半球の亜熱帯循環域では、夏季には $1\sim 2\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 程度の放出源、冬季には $-2\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 以下の吸収源である。春季及び秋季には夏季と冬季の値の間で推移する。(2)赤道域は $-0.5\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ の吸収源若しくは放出源である。(3)南半球の亜熱帯循環域では、夏季には $-1\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 程度の吸収源であるが、冬季には $-3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$ 以下の強い吸収源である。そして、 $\text{CO}_2$ フラックスと $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の時間的変化を比較した結果、大気・表層海洋間の $\text{CO}_2$ 交換が $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の変化には大きな影響を与えないことも分かった。

大気と表層海洋から構成される2ボックスモデルを用いた解析を通し、観測された $\text{pCO}_2$ 、 $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ 、 $\delta^{13}\text{C}_o$ の年平均緯度分布に対する考察を行った結果、SSTの緯度分布と大気・表層海洋間の $\text{CO}_2$ 交換が $\text{pCO}_2$ と $\Delta\Sigma\text{CO}_2$ の緯度分布を大きく支配することが明らかとなった。しかし、 $\delta^{13}\text{C}_o$ の年平均緯度分布に関しては計算と観測結果は一致せず、このことは生物活動や鉛直混合等のモデルに含まれない機構の影響が強いことを示唆している。

表層海洋中の $\text{CO}_2$ 以外の温室効果気体の分圧は、大気分圧より $\text{CH}_4$ と $\text{N}_2\text{O}$ は10%、 $\text{CO}$ では5~20倍も高く、何れも海洋が放出源として振舞うことが明らかとなった。

第6章では「しらせ」の観測結果に対し定性的な考察を加えた。まず、西部北太平洋と東部インド洋では、SST- $\text{pCO}_2$ ダイアグラム上で明瞭に区別される特徴的な水塊が、黒潮反流と亜熱帯反流の境界( $28^\circ\text{N}$ )、亜熱帯反流と北赤道海流の境界( $20^\circ\text{N}$ )、北赤道海流とセレベス海の境界( $6^\circ\text{N}$ )、ロンボク海峡( $9^\circ\text{S}$ )を境界として分布していることを確認し、沿岸水の影響や湧昇等の海域毎の海況と照合して考察した。特に、ロンボク海峡付近では $20\text{ }\mu\text{atm}$ もの $\text{pCO}_2$ の極小と $2\sim 4^\circ\text{C}$ のSSTの極小が同時に生じ、さらに $9\sim 13^\circ\text{S}$ では $\text{pCO}_2$ の極大が観測された。このような変動はロンボク海峡付近では卓越する湧昇と整合的である。

次に、 $35^\circ\text{S}$ 以南の南大洋に於ける $110^\circ\text{E}$ 線沿いの南進航路(12月)、 $150^\circ\text{E}$ 線沿いの北進航路(3月)、1989年1月の昭和基地・ケープタウン間の往復航路上( $20\sim 40^\circ\text{E}$ )の観測結果から亜熱帯収束帯、極前線の位置を定め、各境界及び境界で挟まれる海域の特徴を以下に整理した。(1)亜熱帯収束帯では南に向かって $300\text{ }\mu\text{atm}$ から $320\text{ }\mu\text{atm}$ までの $\text{pCO}_2$ の急増と $15^\circ\text{C}$ から約 $12^\circ\text{C}$ までのSSTの急減が並行して生じ、亜熱帯収束帯の南端に接して亜南極モード水( $320\sim 330\text{ }\mu\text{atm}$ ,  $9\sim 12^\circ\text{C}$ )が分布する。(2)亜南極前線では $\text{pCO}_2$ が $10\sim 30\text{ }\mu\text{atm}$ 程度急増し、

SST は  $6\sim 10^{\circ}\text{C}$  で急激な減少を示した。(3)亜南極前線と南極前線に挟まれる亜南極表層水の  $\text{pCO}_2$  は  $320\sim 350\ \mu\text{atm}$  の範囲で大きく変動する。(4)南極前線では  $10\sim 30\ \mu\text{atm}$  の  $\text{pCO}_2$  の急増と  $5^{\circ}\text{C}$  から  $2^{\circ}\text{C}$  までの SST の急減が並行して生ずる。(5)南極前線以南の南極水の  $\text{pCO}_2$  は  $320\sim 360\ \mu\text{atm}$  の範囲で大きく変動する。

最後に、南極大陸周辺海域の  $59\sim 61^{\circ}\text{S}$  での西進航路 ( $20\sim 110^{\circ}\text{E}$ ) と  $61\sim 65^{\circ}\text{S}$  での東進航路 ( $40\sim 150^{\circ}\text{E}$ ) では、全ての年に共通して下記の特徴的な  $\text{pCO}_2$  の分布が得られた。(1)西進航路の経度分布には  $70\sim 90^{\circ}\text{E}$  に  $40\ \mu\text{atm}$  程度の極大が存在し、同海域の海水温の鉛直分布は湧昇パターンを示す。(2)東進航路の経度分布には  $80\sim 110^{\circ}\text{E}$  に  $50\ \mu\text{atm}$  にも及ぶ極小が見出された。当該海域では  $105^{\circ}\text{E}$  付近を中心とする時計回りの渦が存在することが知られており、海水温、密度、栄養塩の鉛直分布からは渦の中心部では湧昇パターンが、渦の西側では沿岸水の特徴を示すことが確認できた。沿岸水の  $\text{pCO}_2$  が非常に低い値を持つことは昭和基地近傍の観測結果により明らかにされており  $\text{pCO}_2$  の極小と整合的である。(3)西進航路のデータに基づく緯度分布では、南極発散帯が位置する  $65\sim 68^{\circ}\text{S}$  付近に  $\text{pCO}_2$  の極大が見出された。

「しらせ」の観測から得られた大気中の  $\text{CO}_2$  濃度及び  $\text{pCO}_2$  から、 $\Delta\text{pCO}_2$  並びに  $\text{CO}_2$  フラックスを算出し次のような結果を得た。(1)黒潮反流及び亜熱帯反流の海域は  $-2\sim -5\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  の強い吸収源である。(2)北赤道海流の海域は弱い吸収源若しくは放出源である。(3)セレベス海及びマカッサル海峡は  $1\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  以下の放出源である。(4)東部インド洋に於て、 $9\sim 15^{\circ}\text{S}$  の海域は  $2\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  程度の放出源であり、 $15\sim 35^{\circ}\text{S}$  の海域は南に向かって吸収は強くなり亜熱帯収束線近傍の  $35^{\circ}\text{S}$  付近では  $-5\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  にも及ぶ。(5)亜南極表層水と亜南極モード水は  $-2\sim -3\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  の吸収源である。(6)亜南極前線と極前線の間の海域は放出或は吸収どちらにしても小規模である。(7)南極表層水は  $0\sim -5\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$  の吸収源である。



---

## 論文審査の結果の要旨

大気－海洋間の二酸化炭素交換量を大気と表層海洋間の二酸化炭素分圧差から直接的に見積るという方法が提案されて久しいが、海洋表層の二酸化炭素分圧の観測データの制約から十分の成果があがっていない。

本研究においては、高精度の  $\text{CO}_2$  濃度自動連続観測システムを開発し、日本・オーストラリア間に定期的に就航しているコンテナ船「日豪丸」および日本・昭和基地間を往復する南極観測船「しらせ」に搭載して、大気および表層海水中の  $\text{CO}_2$  分圧、表層海水中的全溶存無機炭素濃度、塩分、水温等を全季節にわたって系統的に観測している。

その結果、表層海水中の  $\text{CO}_2$  分圧は季節により、また緯度によって大きく変動する性質があること、およびその変動の主たる原因が表層海水中的炭酸物質の解離平衡の温度依存性と大気・海洋間の  $\text{CO}_2$  交換に起因するフィードバック効果にあるとする注目すべき知見を得ている。

本論文の内容は関連学問分野の発展に寄与するところ大であり、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって橋田元提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。